

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247788

(P2001-247788A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト* (参考)
C 0 9 B 67/40		C 0 9 B 67/40	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/09	A 4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/09			B
			C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-62370(P2000-62370)

(22)出願日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山之内 淳一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

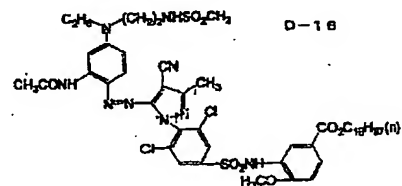
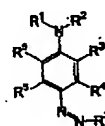
(54)【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく任意の紙に印字した際の発色性・色調に優れ、耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア及びポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のポリマーと、一般式I例えばD-16の油性染料とを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物である。ポリマーが0.01~3.0mmol/gの解離性基を含む態様、解離性基がカルボキシル基及び/又はスルホン酸基である態様などが好ましい。

(I)

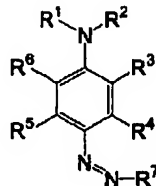


【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア及びポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のポリマーと、下記一般式(1)で表される油性染料とを含む着色微粒子を含有してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【化1】

一般式(1)



一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。 R^1 と R^2 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^1 と R^6 とは、 R^2 と R^3 とは、及び/又は、 R^3 と R^4 とは、互いに結合して芳香族環又はヘテロ環を形成していてもよい。 R^7 は、不飽和ヘテロ環基を表す。

【請求項2】 油性染料がポリマー中に分散された請求項1に記載の着色微粒子分散物。

【請求項3】 ポリマーが0.01~3.0mmol/gの解離性基を含む請求項1又は2に記載の着色微粒子分散物。

【請求項4】 解離性基が、カルボキシ基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項3に記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 ポリマーと油性染料とを含有する有機溶剤に水を投入して乳化させること、及び、水中に該有機溶剤を投入して乳化させることのいずれかにより得られる請求項1から4のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項7】 請求項6に記載のインクジェット用イン

クを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いるインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、色再現が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

【0003】近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭においても、紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性、水性、固体状インクが知られているが、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0004】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの染料が水溶性であるため、耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、また耐光性が悪いという問題がある。

【0005】そこで、上記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同8-183920号、同10-110126号、同10-195355号等の公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こしやすいなどの問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、特にマゼンタ成分の色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0006】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ポリウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらに記載の分散物では上記と同様に色調の不十分さに基づく色再現性の問題があるばかりでなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や、耐水性が必ずしも十分でないという問題がある。

【0007】他方、特開平9-59552号、同9-1

11163号、同9-255887号、同10-36728号の各公報には、ピラゾロトリアゾールに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用する事により、色調を改良することが提案されている。しかしながら、これらの場合、受像紙の種類によって色調が変化してしまう、また耐水性も十分でないという問題がある。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性が無く、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起すことが無く、紙依存性が無く、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0008】

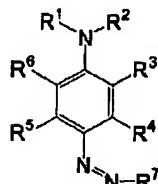
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア及びポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のポリマーと、下記一般式(I)で表される油性染料とを含む着色微粒子を含有してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。

【0009】

【化2】

一般式(I)



【0010】一般式(I)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ

ル基又はスルホ基を表す。R¹とR²とは、互いに結合して環を形成していてもよい。R¹とR⁶とは、R²とR³とは、及び/又は、R³とR⁴とは、互いに結合して芳香族環又はヘテロ環を形成していてもよい。R⁷は、不飽和ヘテロ環基を表す。

<2> 油性染料がポリマー中に分散された前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

<3> ポリマーが0.01~3.0mmol/gの解離性基を含む前記<1>又は<2>に記載の着色微粒子分散物である。

<4> 解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<3>に記載の着色微粒子分散物である。

<5> ポリマーと油性染料とを含有する有機溶剤に水を投入して乳化させること、及び、水中に該有機溶剤を投入して乳化させることのいずれかにより得られる前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<6> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

<7> 前記<6>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0012】(着色微粒子分散物)本発明の着色微粒子分散物は、油性染料と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含む着色微粒子が水系媒体に分散されてなる。

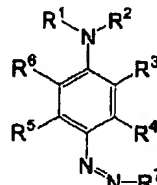
【0013】-油性染料-

前記油性染料は、下記一般式(I)で表される化合物である。該一般式(I)で表される化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0014】

【化3】

一般式(I)



【0015】一般式(I)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニト

ロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、ア
リールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイ
ド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリ
ールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホン
アミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ
ニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、
アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリ
ルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオ
キシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、
スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ*10

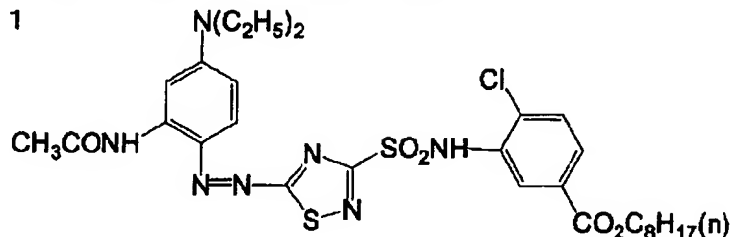
*ル基又はスルホ基を表す。R¹とR²とは、互いに結合し
て環を形成していてもよい。R¹とR⁶とは、R²とR³と
は、及び／又は、R³とR⁴とは、互いに結合して芳香族
環又はヘテロ環を形成していてもよい。R⁷は、不飽和
ヘテロ環基を表す。

【0016】以下、前記一般式(1)で表される油性溶
染料の具体例(D-1~27)を列挙する。なお、本発
明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

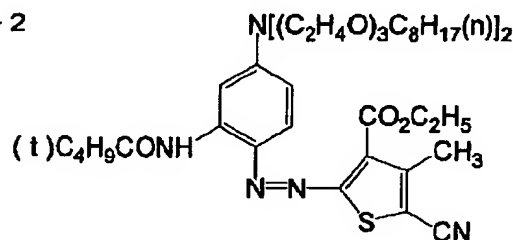
【0017】

【化4】

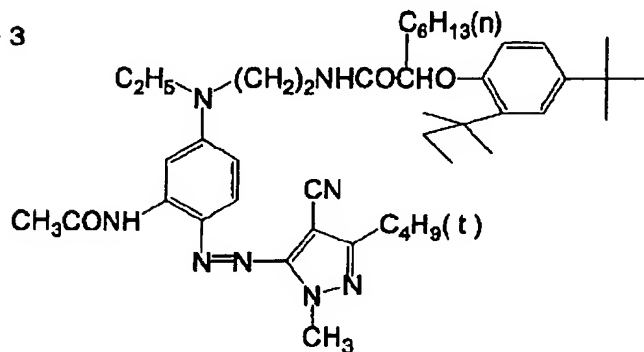
D-1



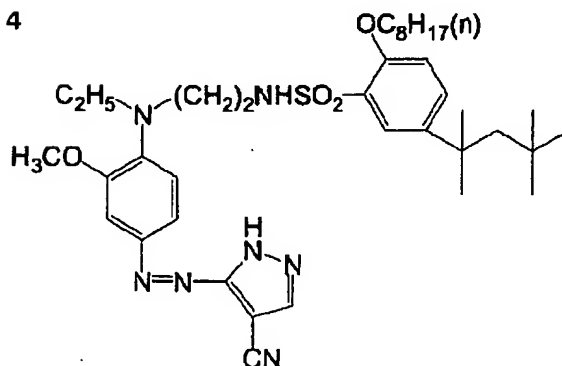
D-2



D-3



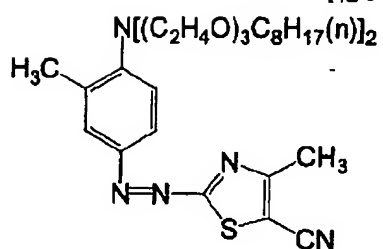
D-4



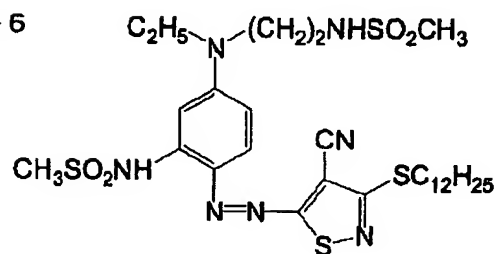
【0018】

* * 【化5】

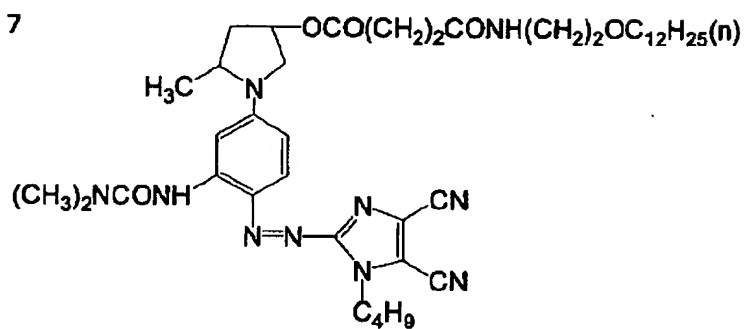
D-5



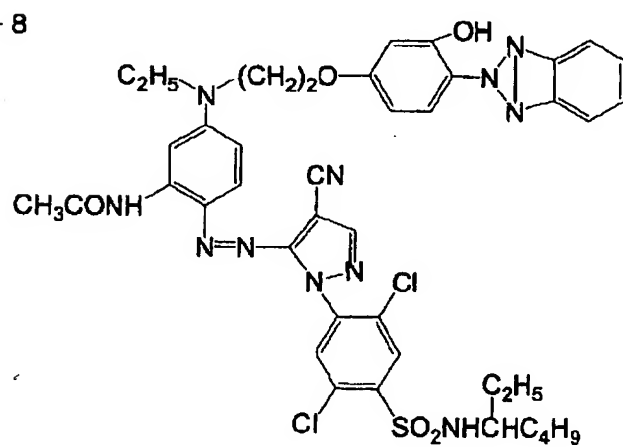
D-6



D-7



D-8



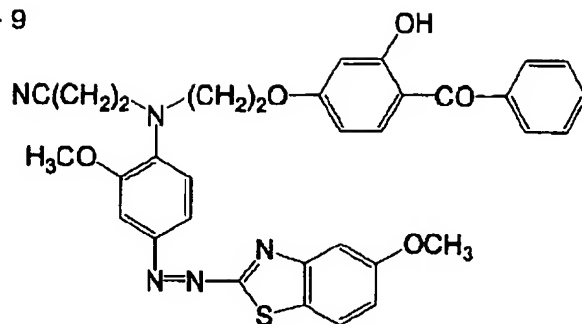
【0019】

【化6】

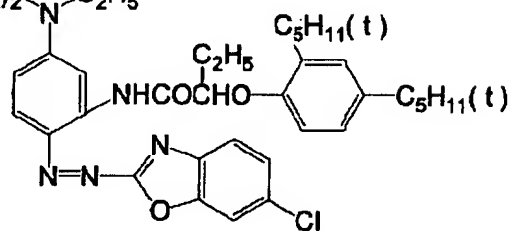
9

10

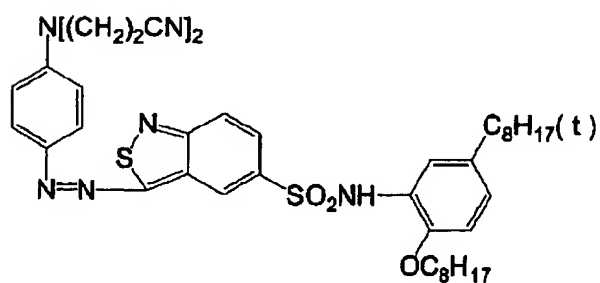
D-9



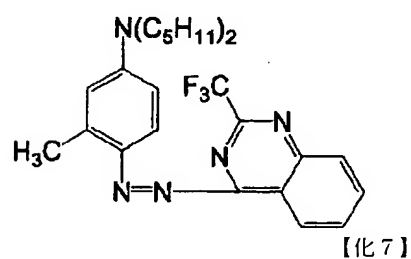
D-10 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$



D-11



D-12

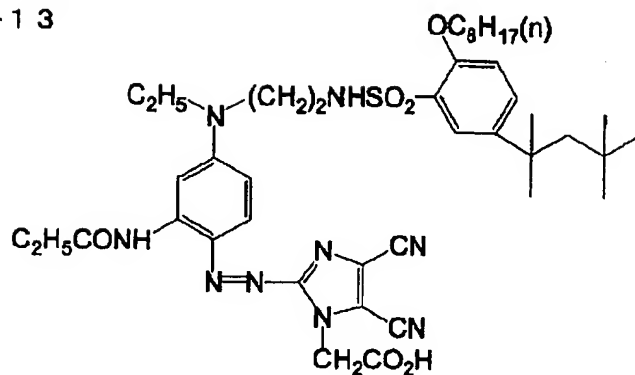


[0020]

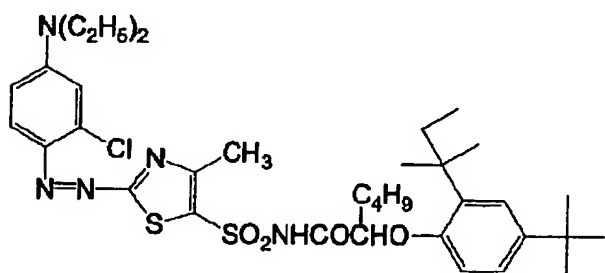
[化7]

11
D-13

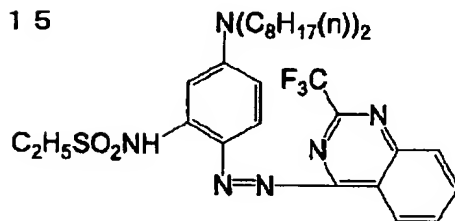
12



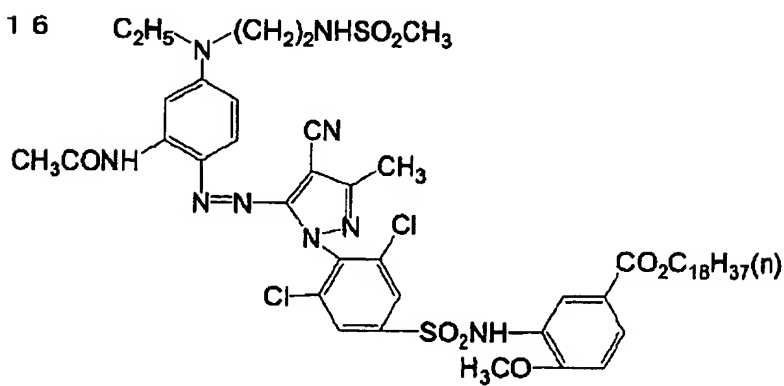
D-14



D-15

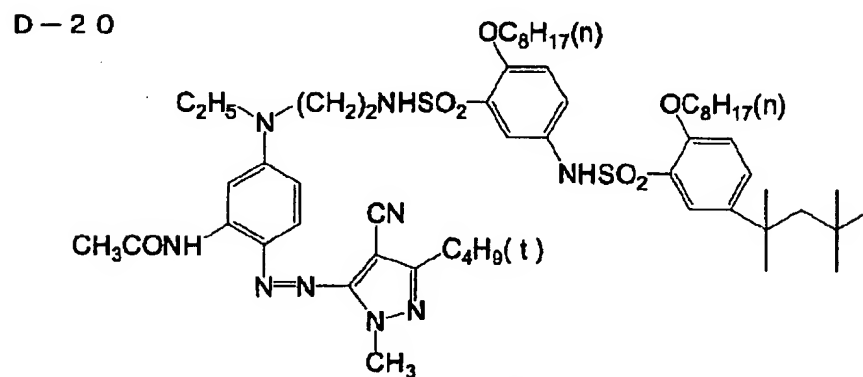
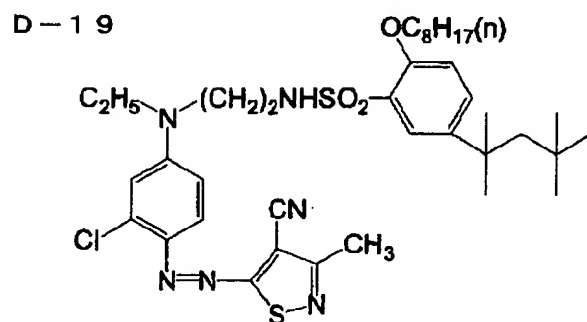
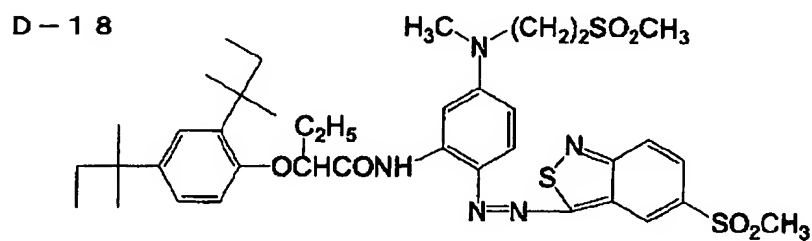
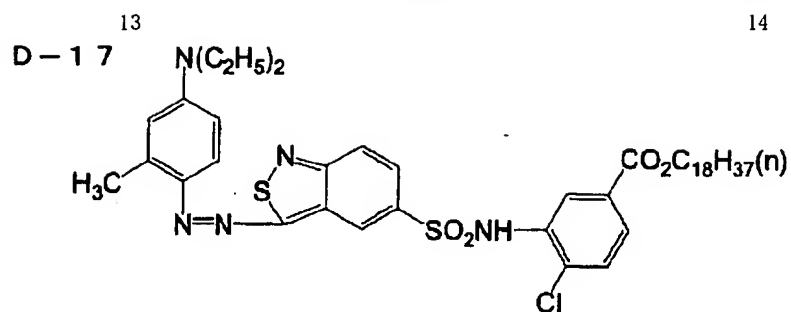


D-16



[0021]

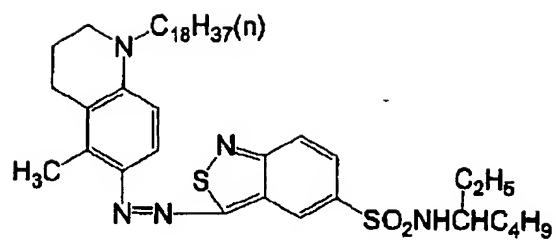
【化8】



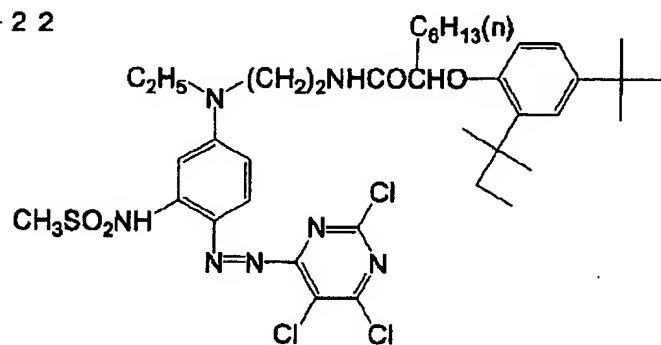
15

16

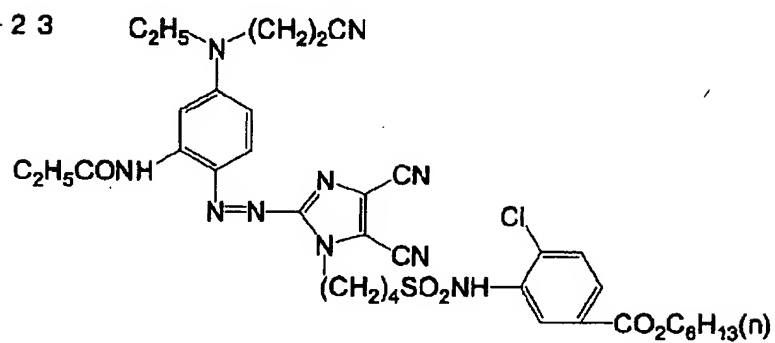
D-21



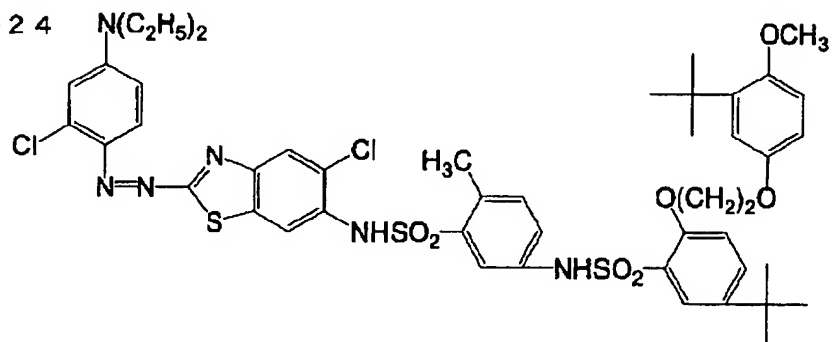
D-22



D-23

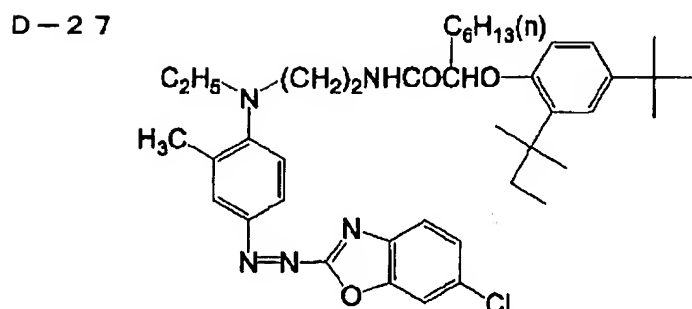
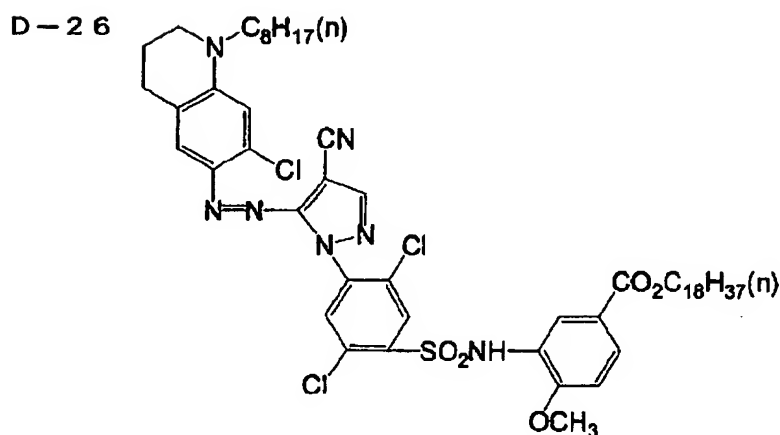
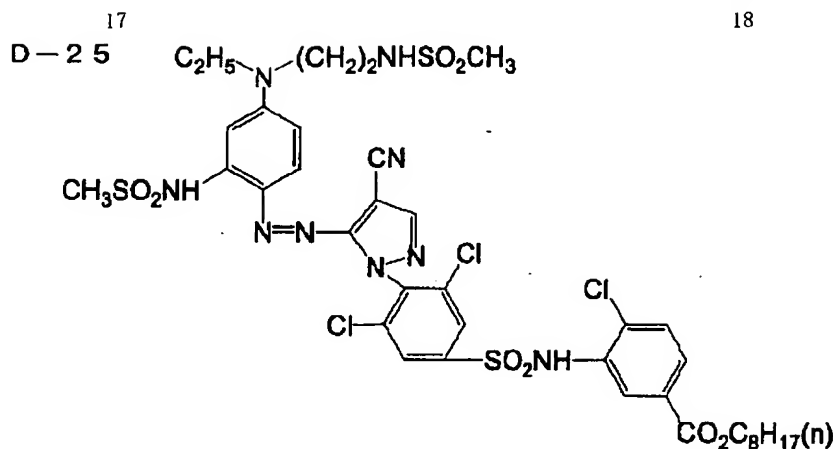


D-24



【0023】

【化10】



【0024】—ポリマー—

前記ポリマーは、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア及びポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種である。該ポリマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】前記ポリマーとしては、従来公知のものが挙げられ、水不溶性型ポリマー、水分散（自己乳化）型ポリマー、水溶性型ポリマー、のいずれのものであってもよいが、着色微粒子の製造容易性の点で、水不溶性型ポリマー、水分散型（自己乳化）ポリマーが好ましく、分散安定性の点で水分散型（自己乳化）ポリマーが特に好ましい。

【0026】前記水分散型（自己乳化）ポリマーとして

は、例えば、イオン解離型ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、あるいはこれらの混合型ポリマー、などが挙げられる。

【0027】前記イオン解離型ポリマーとしては、例えば、三級アミノ基等のカチオン性解離基を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性解離基を含有するポリマーなどが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を含有するポリマーなどが挙げられる。

【0028】これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性解離性基を含有するイオン解離型ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、混合型ポ

リマーが好ましい。

【0029】ーポリウレタンー

前記ポリウレタンは、一般に、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを原料として重付加反応により合成される。

【0030】前記ジオール化合物としては、例えば、非解離性ジオール、解離性ジオール、が挙げられる。

【0031】前記非解離性ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量=200, 300, 400, 600, 1000, 1500, 4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量=200, 400, 1000）、ポリエステルポリオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0032】前記解離性ジオールは、解離性基を有し、着色微粒子の製造性、分散安定性付与の目的で使用される。該解離性ジオールにおける解離性基の好適な例としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、若しくはこれらの塩（例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、アンモニウム、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩）等のアニオン性基、又は、一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩等のカチオン性基が挙げられる。これらの中でも、アニオン性基が好ましく、カルボキシル基が特に好ましい。

【0033】前記アニオン性基を有するジオールとしては、例えば、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2,

5,6-トリメトキシ-3,4-ジヒドロキシヘキサ酸、2,3-ジヒドロキシ-4,5-ジメトキシペンタン酸、2,4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0034】前記ジイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、などが好適に挙げられる。

【0035】前記ジオール化合物及び前記ジイソシアネート化合物は、それぞれ、1種単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度(T_g)の調整や、溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性)に応じて、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

【0036】ーポリエステルー

前記ポリエステルは、一般に、ジカルボン酸化合物とジオール化合物との脱水縮合によって合成される。

【0037】前記ジカルボン酸化合物としては、例えば、カルボン酸及びその誘導体以外の解離性基を有しないジカルボン酸、カルボン酸以外の解離性基を有するジカルボン酸、が挙げられる。

【0038】前記カルボン酸及びその誘導体以外の解離性基を有しないジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α , α -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、 ω -ポリ(エチレンオキシド)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸、などが好適に挙げられる。これらの化合物は、前記ジオール化合物と重縮合反応を行う際に、ジカルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）やジカルボン酸の酸塩化物の形で使用してもよいし、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で使用してもよい。

【0039】前記カルボン酸以外の解離性基を有するジカルボン酸としては、例えば、解離性基としてアニオン性基及び／又はカチオン性基を有するものが挙げられる。前記アニオン性基としては、例えば、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、若しくはこれらの塩（例えば、Na、K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩）、などのアニオン性基が挙げられる。前記カチオン性基としては、例えば、一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩、などが挙げられる。これらの中でも、アニオン性基が好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。

【0040】前記スルホン酸基を有するジカルボン酸及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類（3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸）、スルホコハク酸、スルホナフタレンジカルボン酸類（4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンジカルボン酸等）、2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0041】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンの原料として説明した前記ジオール化合物と同様のものが挙げられる。

【0042】前記ポリエステル代表的な合成法としては、前記ジオール化合物と、前記ジカルボン酸又はその誘導体との縮合反応による方法、ヒドロキシカルボン酸（例えば、1,2-ヒドロキステアリン酸）のようなヒドロキシカルボン酸を縮合して得る方法、環状エーテルとラクトン類の開環重合（講座重合反応論6 開環重合（I）三枝武夫著（化学同人、1971年）に詳しい）等の方法、などが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物及び前記ジオール化合物は、それぞれ、1種単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

【0043】-ポリアミド-

前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物との重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合、ラクタム類等の単量体の開環重合、等によって得ることができる。

【0044】前記ジアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ピペラジン、

2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、等が挙げられる。

【0045】前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステル原料として説明したジカルボン酸化合物と同様のものが挙げられる。

【0046】前記アミノカルボン酸化合物としては、例えば、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 ω -アミノヘキサン酸、 ω -アミノデカン酸、 ω -アミノウンデカン酸、アントラニル酸、などが挙げられる。

【0047】前記開環重合に用いられる単量体としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。

【0048】前記ジアミン化合物、前記ジカルボン酸化合物、前記アミノカルボン酸化合物及び前記単量体は、それぞれ、1種単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

【0049】-ポリウレアー-

前記ポリウレアーは、一般に、ジアミン化合物とジイソシアネート化合物との重付加反応、又は、ジアミン化合物と尿素との脱アンモニア反応、によって得ることができる。前記ジアミン化合物としては、前記ポリアミドの原料として説明したジアミン化合物と同様のものが挙げられる。前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンの原料として説明したジイソシアネート化合物と同様のものが挙げられる。

【0050】-ポリカーボネート-

前記ポリカーボネートは、一般に、ジオール化合物とホスゲン又は炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル）とを反応させることにより得ることができる。

【0051】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンの原料として説明したジオール化合物と同様のものが挙げられる。

【0052】前記ジオール化合物及びホスゲン又は炭酸エステル誘導体は、それぞれ、1種単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

【0053】前記ポリマーの合成には、「高分子実験学（第5巻）重縮合と重付加（神原周編集、共立出版（株）発行（1980））」、「ポリエステル樹脂ハンドブック（滝山栄一郎著、日刊工業新聞社発行（1988））」、「ポリウレタン樹脂ハンドブック（岩田敏治編、日刊工業新聞社発行（1987））」、「高分子合成の実験法（大津隆行・木下雅悦 共著、化学同人発行（1972））」、特公昭33-1141号、同37-7641号、同39-5989号、

同40-27349号、同42-5118号、同42-24194号、同45-10957号、同48-25435号、同49-36942号、同52-81344号、特開昭56-88454号、特開平6-340835号、などに記載されている公知の方法を採用することができる。

【0054】前記ポリマーの中でも、前記解離性基を有するポリマーが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するポリマーがより好ましく、カルボキシル基を有するポリマーが特に好ましい。

【0055】前記解離基を有するポリマーにおける解離性基は、前記ポリウレタンの合成時における解離性ジオールのように、ポリマー主鎖からの置換基として導入されてもよいし、前記ポリエステル末端にジカルボン酸化合物の未反応末端として残存するものであってもよいし、また、前記ポリマーの重合後に、末端に残っている-OH基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって解離基を導入できる化合物を作用させて導入したものであってもよく、その導入の態様には制限はない。

【0056】前記解離基を有するポリマーにおける解離性基の含有量としては、0.1~3mmol/gが好ましく、0.2~2mmol/gがより好ましい。前記解離性基の含有量が、0.1mmol/g未満であると、前記ポリマーの自己乳化性が小さくなり、3mmol/gを超えると、水溶性が高くなり、染料の分散に適さなくなる傾向がある。

【0057】前記ポリマーの中でも、前記油性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性付与の観点での解離基導入の容易さ等を勘案すると、ポリウレタン、ポリエステルが特に好ましい。

【0058】以下に、前記ポリマーの具体例（P-1~38）を原料モノマーの形で例示する（但し、P-23及びP-34以降はポリマーの形で例示する）。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。各ポリマーにおける酸性基は総て非解離性の形で表記してあり、また、ポリエステル、ポリアミド等縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何に関わらず総てジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記した。括弧内の比は、各成分のモル百分率比を意味する。

【0059】P-1 トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1、4-ブタンジオール（50/15/35）

P-2 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/1, 3-プロパンジオール/ポリプロピレングリコール（Mw=1000）（50/45/5）

P-3 トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリ

コール（Mw=600）/1、4-ブタンジオール（40/10/20/10/20）

P-4 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ジエチレングリコール/1, 6-ヘキサンジオール（25/25/35/15）

【0060】P-5 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（40/10/20/20/10）

P-6 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（40/10/20/20/10）

P-7 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール（Mw=400）/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（50/20/5/10/15）

P-8 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸/ポリブチレンオキシド（Mw=500）（35/15/25/25）

P-9 イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（50/20/20/10）

P-10 トルエンジイソシアネート/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸/ポリエチレングリコール（Mw=1000）/シクロヘキサジメタノール（50/10/10/30）

P-11 ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸（40/10/10/33/7）

P-12 ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸/2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸（40/10/20/15/10/5）

【0061】P-13 テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール（25/25/25/15/10）

P-14 テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール（30/20/20/15/15）

P-15 テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/ネオペンチルグリコール/ジエチレングリ

P-16 テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベン
ゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチ
ルグリコール (25/25/25/15/10)

【0062】P-17 テレフタル酸/イソフタル酸/5
-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチ
ルグリコール (24/24/2/25/25)

P-18 テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソ
フタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジ
オール/エチレングリコール (22/22/6/25/15/
10)

P-19 イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シク
ロヘキサンジメタノール/エチレングリコール (40/1
0/40/10)

P-20 シクロヘキサンジカルボン酸/イソフタル酸/
2, 4-ジ (2-ヒドロキシ) エチルオキシカルボニル
ベンゼンスルホン酸/シクロヘキサンジメタノール/エチ
レングリコール (30/20/5/25/20)

【0063】P-21 11-アミノウンデカン酸 (1
00)

P-22 12-アミノドデカン酸 (100)

P-23 ポリ (12-アミノドデカン酸) と無水マレ
イン酸との反応物

P-24 11-アミノウンデカン酸/7-アミノヘプ

タン酸 (50/50)

P-25 ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 (50/
50)

P-26 テトラメチレンジアミン/アジピン酸 (50/
50)

P-27 ヘキサメチレンジアミン/セバシン酸 (50/
50)

P-28 N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピ
ン酸/シクロヘキサンジカルボン酸 (50/20/30)

10 【0064】P-29 トルエンジイソシアネート/
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメ
チレンジアミン (30/20/50)

P-30 ノナメチレンジアミン/尿素

P-31 ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジア
ミン/尿素 (25/25/50)

P-32 トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレン
ジアミン/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオ
ン酸 (50/40/10)

20 P-33 11-アミノウンデカン酸/ヘキサメチレン
ジアミン/尿素 (33/33/33)

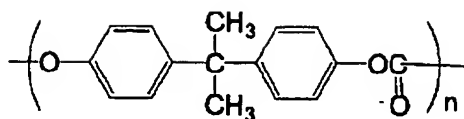
【0065】

【化11】

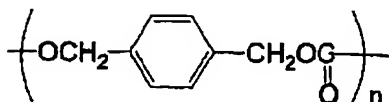
27

28

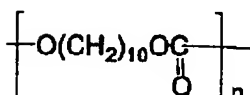
P-34



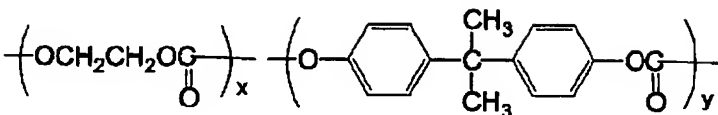
P-35



P-36

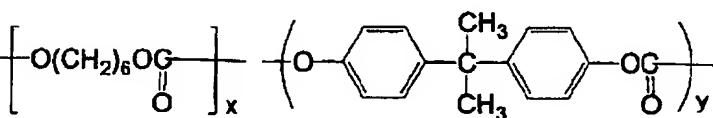


P-37



$$x/y = 70/30$$

P-38



$$x/y = 60/40$$

【0066】前記ポリマーの分子量(Mw)としては、通常、1,000~200,000であり、2,000~50,000が好ましい。前記分子量が、1,000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200,000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

【0067】—着色微粒子分散物の製造—

前記着色微粒子分散物は、前記油性染料と、前記ポリマーとを水系媒体（少なくとも水を含有する液）中に着色微粒子の形で分散させることにより製造される。具体的には、例えば、予め前記ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記ポリマーと前記油性染料とを含有する有機溶剤に水を添加すること、及び水中に該有機溶剤を添加すること、のいずれかにより、該有機溶剤を乳化させ微粒子化させる方法が好ましい。

【0068】なお、前記ラテックスとは、水不溶なポリ

マーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したもの、などの何れであってもよい。

【0069】ここで、予め前記ポリマーラテックスを調製し、これに前記油性染料を含浸する方法について説明する。この方法の第一の例は、ポリマーラテックスを調製する第一工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第二工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第二の例は、ポリマーラテックスを調製する第一工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二工程と、前記ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載の方法が挙げら

れる。

【0070】ここで、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油性染料と前記ポリマーとを溶解した溶液を調製する第一工程と、前記ポリマーと染料とを含む該有機溶剤溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一工程と、有機溶剤に前記ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一工程と、有機溶剤に前記ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と、少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を作製する第二工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一工程と、有機溶剤に前記ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油性染料と前記ポリマーに対し、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程を含む。

【0071】前記ポリマーの前記着色微粒子分散物における含有量としては、前記油性染料100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。前記ポリマーの含有量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散液中の油性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕が無くなる傾向がある。

【0072】――有機溶剤――

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記ポリマーの溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレン

グリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、前記染料やポリマーの溶解性によっては、水との混合して使用してもよい。

【0073】前記有機溶剤の使用量としては、本発明における効果を害しない範囲であれば特に制限はないが、前記ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、有機相の高粘度化によって着色微粒子の微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合上の余裕が無くなる傾向がある。

【0074】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散液の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧乃至減圧条件で10～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは、減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

【0075】――添加剤――

前記着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば中和剤、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0076】前記中和剤は、前記ポリマーが未中和の前記解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行ういずれかの過程、もしくは分散終了後に加えてもよい。

【0077】前記中和剤としては、アニオン性解離基に対しては有機塩基、無機アルカリ等が、カチオン性解離基に対しては有機酸、無機酸等が挙げられる。

【0078】前記アニオン性解離性基に対する中和剤のうち、前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられ、前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

【0079】前記カチオン性の解離性基に対する中和剤のうち、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられ、前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられ

る。

【0080】前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、 $\text{pH}4.5 \sim 10.0$ となるように添加するのが好ましく、 $\text{pH}6 \sim 10.0$ となるよう添加するのがより好ましい。

【0081】前記分散剤、分散安定剤は、ポリマーラテックス、ポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等の何れに添加してもよいが、前記ポリマー分散液及び／又は本発明の染料微粒子分散液を作成する前工程の、ポリマー溶液、染料溶液、水を含む溶液のいずれかに添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性或いは水分散性の低分子化合物、オリゴマー等が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油性染料と前記ポリマーと合計量に対し、 $0 \sim 100$ 質量%であり、 $0 \sim 20$ 質量%が好ましい。

【0082】—着色微粒子—

前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、 $1 \sim 45$ 質量%が好ましく、 $2 \sim 30$ 質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。

【0083】前記着色微粒子の粒径としては、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、 $3 \sim 300 \text{ nm}$ がより好ましく、 $3 \sim 200 \text{ nm}$ が特に好ましい。粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。前記粒径、前記粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により、調整することができる。

【0084】—着色微粒子分散物の用途—

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0085】前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0086】（インクジェット用インク及びインクジェット記録方法）本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0087】—その他の成分—

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内に

において含有される。前記その他の成分としては、例えば乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防微剤、防錆剤、 pH 調整剤、消泡剤、キレート剤、等の耕地の添加剤が挙げられる。

【0088】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェットインクが乾燥する事による目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0089】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、 $10 \sim 50$ 質量%が好ましい。

【0090】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。

【0091】前記浸透促進剤としては、例えばエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に $5 \sim 30$ 質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0092】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては、例えば特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合

物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

【0093】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記酸化防止剤としては、例えば各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0094】前記防微剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0095】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0096】本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25～70mPa・sが好ましく、25～60mPa・sがより好ましい。本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0097】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0098】本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等行うことができる。前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい。前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-

238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0099】また、前記被記録剤として、前記インクジェット専用紙のほか、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。前記記録紙及び記録フィルムは、支持体とインク受容層を積層してなり、必要に応じてバックコート層などのその他の層をも積層してなる。なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ一層であってもよいし、二層以上であってもよい。

【0100】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合されていてもよい。前記支持体は、長綱抄紙機、円綱抄紙機等の各種装置を用いて製造することができる。前記支持体は、さらに合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0101】前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、坪量は10～250g/m²が好ましい。

【0102】前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じてバックコート層を直接設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、支持体にはマシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0103】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）が添加されているのがより好ましい。

【0104】前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

【0105】前記顔料としては、白色顔料が好ましい。前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメ

ント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

【0106】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0107】前記媒染剤は、不動態化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。前記ポリマー媒染剤としては、例えば、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。これらの中でも、特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が好適なものとして挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

【0108】前記耐水化剤は、画像を耐水化する目的で使用される。前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%が好ましい。

【0109】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0110】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。なお、界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物としては、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えばフッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0111】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0112】前記バックコート層は、白色顔料、水性結着剤、その他の成分を含有する。

【0113】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0114】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0115】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0116】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける各層には、ポリマーラテックスが添加されてもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的

で使用される。前記ポリマーラテックスとしては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加すると、カールを防止することができる。

【0117】本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、10 ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に好適に使用される。

【0118】なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0119】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0120】<合成例1(前記ポリマーP-5の合成)> 30 攪拌装置、還流冷却管を装着した500ミリリットル三つ口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート39.1g、ヘキサメチレンジイソシアネート6.6g、テトラエチレングリコール15.2g、エチレングリコール4.9g、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸5.3g、N, N-ジメチルアセトアミド150mlを入れ、攪拌下室温で溶解した。ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ0.2gを加え、混合液を90℃に昇温し、6時間加熱攪拌を続けた後、N, N-ジメチルアセトアミド50mlで希釈し、更に室温まで冷却した後、ナトリウムメトキシド2.2gをメタノール100mlに溶かしたものを添加した。得られたポリマーを酢酸エチル/ヘキサン(80/20体積比)5リットル中に注ぐことにより沈殿させ、濾過乾燥して前記ポリマーP-5を69.5g得た。得られたポリマーP-5は、その解離性基の含有量が0.58mmol/gであり、その重量平均分子量は9,800であった。

【0121】<合成例2(前記ポリマーP-17の合成)> 攪拌装置、蒸留管を装着した300ミリリットル三つ口フラスコにテレフタル酸ジメチル46.5g、イソフタル酸ジメチル46.5g、ソジウム 5-スルホ 50

イソフタル酸ジメチル6.0g、エチレングリコール30g、ネオペンチルグリコール26.0g及び縮合触媒として酢酸カルシウム0.05g、酸化アンチモン(III)0.05gを入れ、窒素気流下生成するメタノール、エチレングリコールを留去しつつ、150℃で30分間、さらに190℃で1時間加熱攪拌した。次に、温度を150℃程度に下げ、攪拌下、ポンプにより、反応系の減圧度を徐々に高め、10から40Paの範囲でさらにエチレングリコールを留去しつつ、昇温し、250℃でさらに2.5時間反応させた。反応物をそのまま取り出して冷却し、前記ポリマーP-17を120g得た。得られたポリマーP-17は、その解離性基の含有量が0.37mmol/gであり、その重量平均分子量は5,600であった。

【0122】<製造例1(着色微粒子分散物(A-1)の調製)>メチルエチルケトン10部、イソプロピルアルコール10部、前記ポリマー(P-5:ナトリウム塩)4.8g、前記油性染料(D-16)1.2gの混合液を75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水60部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で33nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(A-1)と略記する。

【0123】<製造例2(着色微粒子分散物(A-2)の調製)>メチルエチルケトン10部、イソプロピルアルコール5部、前記ポリマー(P-5:ナトリウム塩)3g、前記油性染料(D-26)1.2gの混合液を60℃まで昇温させた後、界面活性剤の2.5%水溶液(花王(株)製;エマル20C)1部、60℃の水50部を添加し、ホモジナイザーを用いて1分間5000回転の速度で、3分間高速攪拌した。得られた液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で45nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(A-2)と略記する。

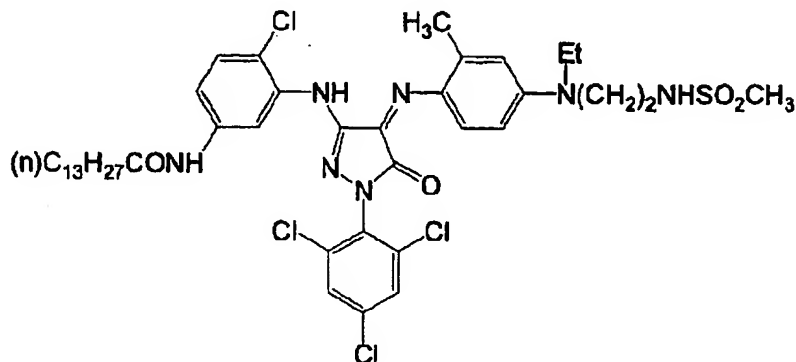
【0124】<製造例3(着色微粒子分散物(A-4)の調製)>テトラヒドロフラン5部、イソプロピルアルコール15部、前記ポリマー(P-17:ナトリウム塩)4.8g、前記油性染料(D-3)1.2gの混合液を65℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水60部を30分かけて滴下した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で32nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(A-4)と略記する。

【0125】<製造例4~7(着色微粒子分散物(A-3及び5~7)の調製)>前記製造例1~3と同様に手法により、ポリマー及び油性染料の種類を表1のように変更して、着色微粒子分散物(A-3)及び(A-

5) ~ (A-7) を調製した。

【0126】<製造例8 (比較用の着色微粒子分散物 (B-1) の調製)>前記製造例3において、前記油性染料 (D-3) を下記化合物 (H-1) に代えた以外は、前記製造例3と同様にして、固形分20%の着色微*

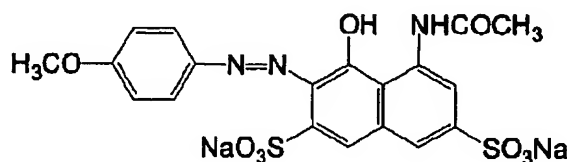
(化合物H-1)



【0128】(実施例1) 前記製造例1で調製した着色微粒子分散物 (A-1) 62部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の25%水溶液 (花王 (株) 製; エマル20C) 4部、及びイオン交換水8部を混合し、0.2 μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した。

【0129】(実施例2~7) 前記実施例1において、着色微粒子分散物 (A-1) に代わって着色微粒子分散物 (A-2) ~ (A-7) を油性染料量が一定量となるように添加し、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の25%水溶液 (花王 (株) 製; エマル20C) 4部 (予め、染料分散時に界面活性剤を用いた場合には、界面活性剤の総量が同じ量になるように添加量を調整した) を加え、イオン交換水を総量が10*

(化合物H-2)



【0133】(画像記録及び評価) 以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表1に示した。なお、表1において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙 (富士写真フイルム (株) 製; インクジェットペーパー、フォトグレード) に画像を記録した後で評価したものである。

*粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物の粒径は体積平均径で42nmであった。以下、これを着色微粒子分散物 (B-1) とする。

【0127】

【化12】

※0部となるように添加した。さらに0.2 μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクをそれぞれ調製した。

【0130】(比較例1) 前記実施例1において、前記着色微粒子分散物 (A-1) を、前記製造例8で調製した着色微粒子分散物 (B-1) に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェットインクを調製した。

【0131】(比較例2) 下記比較色素 (H-2) 4部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及びイオン交換水67部を混合し、0.2 μmのフィルターによって濾過し、インクジェット用インクを調製した。

【0132】

【化13】

【0134】<色調>前記記録した画像を目視にて、A (良好)、B (不良) の2段階で評価した。

【0135】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途PPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA (良好)、両画像間の差が大きい場合をB (不良) として、二段階で評価した。

【0136】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室

温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものをA、滲みがわずかに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0137】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用いて、キセノン光（8500ルクス）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite3 ※

*10TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0138】

【表1】

No.	微粒子分散物No	ポリマー	色素	ポリマー/色素比	分散物粒径(nm)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
1	A-1	P-5	D-16	4/1	33	A	A	A	A	本発明
2	A-2	P-5	D-26	5/2	45	A	A	A	A	本発明
3	A-3	P-7	D-1	3/1	52	A	A	A	A	本発明
4	A-4	P-17	D-3	4/1	32	A	A	A	A	本発明
5	A-5	P-19	D-6	4/1	38	A	A	A	A	本発明
6	A-6	P-27	D-16	4/1	58	A	A	A	A	本発明
7	A-7	P-32	D-26	4/1	28	A	A	A	A	本発明
8	B-1	P-17	H-1	4/1	42	B	B	A	B	比較例1
9	—	—	H-2	—	—	B	B	C	C	比較例2

【0139】表1から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0140】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性が無く、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆※

※記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印刷を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性が無く、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 9 B 29/09

C 0 9 B 29/09

Z

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA53 BA56 BA59

4J039 AE04 AE06 AE08 BC05 BC12

BC20 BC29 BC33 BC40 BC50

BC51 BC52 BC53 BC54 BC55

BC65 BC72 BC73 BC77 BE07

BE12 CA06 EA35 EA38 EA44

GA24